

Koshuba et al
Filed 2/12/01

Q63128
2 of 2

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2000年 3月 10日

出願番号
Application Number: 特願2000-066903

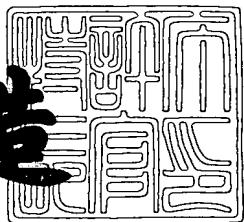
出願人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

PRO
JC996 U.S. 09/780485
02/12/01

2000年12月15日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3105295

【書類名】 特許願
【整理番号】 P151262
【提出日】 平成12年 3月10日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 9/00
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内
【氏名】 小柴 淳一
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内
【氏名】 佐々 龍生
【特許出願人】
【識別番号】 000002093
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100093285
【弁理士】
【氏名又は名称】 久保山 隆
【電話番号】 06-6220-3404
【選任した代理人】
【識別番号】 100094477
【弁理士】
【氏名又は名称】 神野 直美
【電話番号】 06-6220-3404
【選任した代理人】
【識別番号】 100113000
【弁理士】
【氏名又は名称】 中山 亨
【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発泡ゴムと剛体からなる複合体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均気泡径が1~150μmであり、スプリング式硬さ試験デュロメータ・タイプA型（JIS-K-6253-1997）硬度計で測定される硬度が30~90であり、かつ密度が0.7~1.1kg/Lである発泡ゴムと23°Cにおけるヤング率（E₀）が10²~10⁶MPaである剛体からなる複合体。

【請求項2】 発泡ゴムがエチレン-α-オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムからなる請求項1記載の複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発泡ゴムと剛体からなる複合体に関するものである。更に詳しくは、本発明は、極めて微細な気泡を有するため軽量化が可能であり、かつその表面平滑性及び物理的物性に優れる発泡ゴムと剛体からなる複合体であって、発泡ゴムの特性を活かしつつ寸法安定性を維持した発泡ゴムと剛体からなる複合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

自動車の軽量化、材料の削減等を目的として部材の軽量化が多くの材料で検討されており、自動車のウエザーストリップソリッド材においても昨今の低燃費要望を受けてその重量を低減する努力が払われている。従来、このようなゴム材料の軽量化を図るには、配合材の中でそれ自身の密度の高いカーボンブラックや無機充填材の配合比率を削減する方法や高吸油性カーボンブラックを使用してオイル添加比率を上げる方法、ポリエチレン樹脂等のエチレン系樹脂等を添加する方法等が用いられてきた。また、これらの方針とは別にソリッド部分を発泡体とすることも検討されつつある。しかしながら、カーボンブラックや無機充填材の配合比率を削減する方法は、ゴムコンパウンドの押出し加工性を低下させたり、配

合がコスト高になったりすること、高吸油性カーボンブラックを使用してオイル添加比率を上げる方法やポリエチレン等の比較的低密度の材料を添加する方法は、得られる加硫ゴムの密度に限界があることが問題点として存在していた。また、ソリッド部分を発泡体とする方法は、得られる加硫ゴムの密度を自由に設計できるメリットがある反面、その表面が荒れ易く製品としてのシール機能や外観が損なわれることや製造時及び製造後の製品の寸法変化が大きく生産性が上がらないことに問題があること、ゴムの応力や硬度が低下し、ソリッドゴムとして期待される特性が損なわれることが知られていた。

【0003】

本発明者等は、ソリッドゴムを発泡体とする技術を詳細に検討し、ある特定の範囲の平均気泡径を有する発泡体とすることにより、ソリッドゴムとして期待される特性が損なわれることなく軽量化を図りつつ表面荒れを防止でき、ソリッドゴム並みの外観を保持できること、また、その発泡体を剛体と生産時に複合することにより、製品の寸法変化を最小に抑制可能であること、得られる低発泡ゴムの密度・硬度を特定の範囲とすることにより、十分に軽量化とソリッドゴムとして期待されていた特性を両立しうることを見出した。

【0004】

なお、微細な気泡径を有する低発泡ゴムを得るためにゴム組成物としては、たとえば、特開平11-80459号公報に技術が開示されているが、この場合、アスカーカーC硬度で40以下のスポンジ材料としても柔らかいものに対する技術であり、本発明の目的とする従来はソリッドゴムであったものをその機能を残しつつ、微細気泡により軽量化する技術ではなく、また、スプリング式硬さ試験デュロメータ・タイプA型（JIS-K-6253-1997）硬度計（以下、JIS-デュロA型硬度計と呼ぶ。）で測定される硬度が30～90の範囲にあるといった従来のソリッドゴム並の硬度を有する低発泡微細気泡ゴムを得るための何らの技術開示も示唆もない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

かかる現状において、本発明が解決しようとする課題は、極めて微細な気泡を

有するため軽量化が可能であり、かつその表面平滑性及び物理的物性に優れる発泡ゴムと剛体からなる複合体であって、発泡ゴムの特性を活かしつつ寸法安定性を維持した発泡ゴムと剛体からなる複合体を提供する点に存する。

【0006】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、平均気泡径が $1\sim150\mu\text{m}$ であり、JIS-デュロA型硬度計で測定される硬度が30~90であり、かつ密度が0.7~1.1kg/Lである発泡ゴムと23℃におけるヤング率(E_0)が $10^2\sim10^6\text{MPa}$ である剛体からなる複合体に係るものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明のゴム成分としては、天然ゴム、ステレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ブタジエンゴム、シリコンゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、エチレンアクリルゴム、フッ素ゴム、エチレン- α -オレフィン共重合体ゴム、エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム等があげられ、耐熱性、耐候性の観点から、エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムが好ましい。また、これらのゴムを単独或いは二種以上を混合使用してもよい。

【0008】

エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの α -オレフィンとしては、たとえば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどがあげられ、その一種を単独で使用してもよく、又は二種以上を併用してもよい。なお、入手の容易性の観点から、プロピレン及び1-ブテンが好ましい。

【0009】

非共役ジエンとしては、たとえば、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどのような鎖状非共役ジエン；シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラインデン、5-ビニルノルボ

ルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネンのような環状非共役ジエン；2, 3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2, 2-ノルボルナジエン、1, 3, 7-オクタトリエン、1, 4, 9-デカトリエンのようなトリエン；又は5-ビニル-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、6, 10-ジメチル-1, 5, 9-ウンデカトリエン、5, 9-ジメチル-1, 4, 8-デカトリエン、4-エチリデン-8-メチル-1, 7-ノナジエン、13-エチル-9-メチル-1, 9, 12-ペンタデカトリエン、5, 9, 13-トリメチル-1, 4, 8, 12-テトラデカジエン、8, 14, 16-トリメチル-1, 7, 14-ヘキサデカトリエン、4-エチリデン-12-メチル-1, 11-ペンタデカジエンがあげられ、その一種を単独で使用してもよく、又は二種以上を併用してもよい。なお、入手の容易性の観点から、5-エチリデン-2-ノルボルネン及び／又は5-エチリデン-2-ノルボルネンとジシクロペントジエンが好ましい。

【0010】

エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの製造方法は、特に限定されず、チタン系触媒、バナジウム系触媒又はメタロセン系触媒など、種々の触媒を用いて製造することができる。

【0011】

エチレン/ α -オレフィンの比率（モル比）は、ゴムとしての柔軟性の観点から1/（0.1～1）が好ましく、エチレン/非共役ジエンの比率（モル比）は、押出し成型時のダイス部分での焼け防止や得られる加硫ゴム製品の加硫度の点から1/（0.005～0.2）が好ましいが、特定されるものではない。

【0012】

エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの溶液粘度〔 η 〕（7

0℃, キシレン中)は、0.2~1.0であることが好ましく、更に好ましくは0.5~4であることが好ましい。該粘度が低すぎると気泡径が過大となる場合あり、一方該粘度が高すぎると押し出し加工が不能となる場合がある。エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムとしては、市販のものを用いることができる。

【0013】

本発明の発泡ゴムは、平均気泡径が1~150μmであり、好ましくは1~100μmである。平均気泡径が過小であると発泡ゴムの密度が低下し難く、軽量化が困難となり、一方気泡径が過大であると発泡ゴム表面の平滑性が損なわれる。ここで平均気泡径は、得られる発泡ゴムの断面を走査型電子顕微鏡にて55倍に拡大して得られる写真を元に各気泡の直径を求め、気泡数で除した算術平均値として求めた値である。

【0014】

本発明の発泡ゴムは、JIS-デュロA型硬度計で測定される硬度が30~90であり、好ましくは40~80である。該硬度が過小であると自動車用シールゴムとしての強度が不十分となり、また該硬度が過大であると自動車用シールゴムとしての柔軟性が不十分となる。

【0015】

本発明の発泡ゴムは、密度が0.70~1.10kg/Lであり、好ましくは0.85~1.05kg/L、更に好ましくは0.90~1.0kg/Lである。密度が低すぎると平均気泡径が、150μmより大となり、得られるゴム製品の表面が不良となったり、物理的物性が低下したりすることがある。一方密度が高すぎると本発明の目的とする軽量化を図ることができない。

【0016】

本発明の発泡ゴムは、好ましくは組成物中の発泡剤としての分解温度が170℃以上の発泡剤を使用する製造方法により、製造される。ここで、「発泡剤としての分解温度が170℃以上の発泡剤を使用する」とは、分解温度170℃未満の発泡剤は使用せず、かつ尿素に代表される発泡助剤を使用して発泡剤の分解温度を170℃未満としないことを意味する。分解温度170℃以上の発泡剤とし

ては、アゾジカルボンアミド、ジニトロソペンタジエニルテトラミン等をあげることができ、分解温度を170℃未満としない発泡助剤としては酸化亜鉛等があげられる。ここでいう発泡剤の分解温度とは、発泡・加硫前のゴム組成物をリガク社製熱重量分析装置TAS-100を用い、空気流下、昇温速度10℃／分の測定条件で測定されるDTA曲線の発熱開始温度をいう。発泡剤の使用量は、ゴム100重量部に対し4～15重量部が好ましく更に好ましくは5～10重量部である。該使用量が過少であると軽量化を図れない場合があり、一方該使用量が過多であると気泡径が大きくなり過ぎ得られるゴム製品の表面が不良となる場合がある。

【0017】

本発明の発泡ゴムを製造するにあたっては、いわゆるゴム工業にて一般にゴムに添加されるカーボンブラック等の補強剤、プロセスオイル等の軟化剤、增量剤としての無機フィラー類、液状ポリブタジエンゴム、液状イソプレンゴム等の熱硬化性の加工性向上剤、各種加工助剤、粘着付与剤、加硫剤、加硫促進助剤を添加することが出来る。また、加硫剤としては硫黄が好ましいが、有機過酸化物を用いることも可能である。本発明に用いられるゴムコンパウンドは通常のゴム用混練機、すなわち、バンパリーミキサー、ニーダー、あるいは各種密閉式混練機、混練押出し機、オープンロールを用いて調製することができる。これらの各種添加剤を混合して得られるゴムコンパウンドの粘度は、ムーニー粘度計を用いて測定したムーニー粘度(ML_{1+4} , 100℃)の値が、30～160であること好ましい。ムーニー粘度がこれよりも低いと気泡径が大きくなり過ぎ得られる製品の外観が不良となり易く、粘度がこれよりも高いと押出機における成形が困難になる。

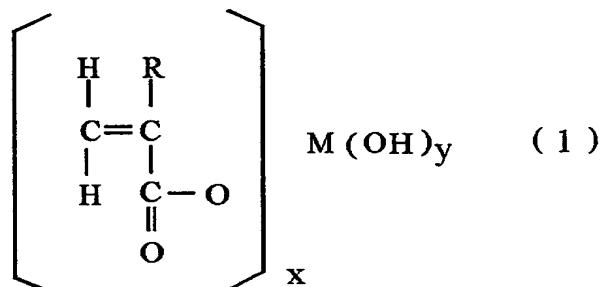
【0018】

本発明の発泡ゴムを製造するにあたっては、(液状)ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムの少なくとも一つが、エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム100重量部に対して5～40重量部、加硫剤としての硫黄が3～15重量部配合されていることが好ましい。(液状)ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエン

共重合体ゴムの少なくとも一つの含有量が過少であると、発泡ゴムの硬度が充分に高くならない場合があり、一方該含有量が過多であると、発泡ゴムの耐熱性、耐候性が悪化する場合がある。硫黄の量が過少であると、発泡ゴムの硬度が充分に高くならない場合があり、一方硫黄の量が過多であると、発泡ゴムの伸びが低下したり、ブルームによる外観の悪化を生じる場合がある。

【0019】

本発明の発泡ゴムを製造するにあたっては、下記化学式（1）で表される少なくとも一種のアクリル酸金属塩系化合物をゴムコンパウンドに配合することが好ましい。このことにより、本発明の発泡ゴムと剛体からなる複合体を製造する場合の剛体としての金属との接着性を一段と高めることができる。



（式中、Rは水素原子又はメチル基を表し、Mは1～3価の金属原子を表し、xは1～3の整数を表し、yは0～2の整数を表す。）

【0020】

上記化学式（1）中のMは1～3価の金属原子を表すが、その具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、亜鉛、アルミニウムなどがあげられる。また、アクリル酸金属塩系化合物の具体例としては、たとえばアクリル酸亜鉛、アクリル酸マグネシウム、水酸化アクリル酸アルミニウム、メタクリル酸亜鉛、メタクリル酸マグネシウム、水酸化メタクリル酸アルミニウムなどがあげられる。なお、アクリル酸金属塩系化合物としては、その一種を単独で用いてもよく、又は二種以上を混合して用いてもよい。

【0021】

アクリル酸金属塩系化合物の使用量は、ゴム成分100重量部あたり0.1～5.0重量部、好ましくは1～1.0重量部である。該使用量が過少であると上記の

接着力が不十分な場合があり、一方該使用量が過多であると、発泡ゴムの機械的特性が低下する場合がある。

【0022】

本発明の複合体は、前記の発泡ゴムと23℃におけるヤング率(E_0)が $10^2\sim10^6\text{ MPa}$ である剛体からなる複合体である。

【0023】

剛体としては、鉄(鋼、鑄鉄を含む)、アルミニウム、マグネシウム、銅、錫、ニッケル、金、銀等の金属類、及びこれら金属類を主成分としたもの、又はステンレス合金などのこれら金属を複合した合金類、或いは、ポリエーテルエーテルケトン等のいわゆるエンジニアプラスチックやそれと繊維・布・不織布との複合体、ポリエスチル、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエチレン等の結晶性樹脂類やそれと繊維・布・不織布との複合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリルレート、ポリスチレン等のガラス転移点が80℃以上の非晶性樹脂やそれと繊維・布・不織布との複合体等が含まれる。

【0024】

剛体のヤング率(E_0)は、 $10^2\sim10^6\text{ MPa}$ であり、好ましくは $10^4\sim10^6\text{ MPa}$ である。剛性度が低すぎると発泡ゴムの発泡・加硫前後の寸法変化、又は発泡ゴムの時間の経過に伴う収縮等の寸法変化を防止し難くなり寸法安定性に劣り、一方剛性度が高すぎると、本発明の複合体を変形加工する場合、困難を伴う。

【0025】

本発明の複合体とは、発泡ゴムとなる発泡・加硫前のゴム配合物の、発泡に伴う容積増加による寸法変化において、任意の方向における寸法変化を防止させるため、発泡・加硫前のゴム配合物を任意の方向に寸法変化しないように、剛体で拘束及び／又は接着した後発泡・加硫した、発泡ゴムと剛体からなる複合体である。

【0026】

本発明の複合体を製造するには、たとえば次のようにすればよい。すなわち発泡・加硫前のゴム配合物と23℃におけるヤング率(E_0)が $10^2\sim10^6\text{ M}$

Paである剛体を接触一体化させ、ゴム配合物を熱等により発泡・加硫させる。この時、剛体の拘束力により発泡ゴムの寸法が変化しないようにすることが好ましく、たとえば、剛体の表面に凹凸等をつけて、アンカー効果を発生させ、発泡ゴムと剛体の接触面がずれないようにすること、又は穴のあいた板状の剛体を、ゴム配合物中にインサートし、この剛体の穴にゴム配合物が入り込むことにより発生する拘束力により、ゴム配合物の発泡・加硫前後での寸法変化を拘束する等が効果的である。又剛体が金属である場合は、前述したようにゴム配合物中にアクリル酸金属塩系化合物を添加することで、剛体と発泡ゴムの接着力を増加させることも、発泡ゴムの拘束には有効である。このような剛体による拘束により、発泡ゴムの発泡・加硫前後での寸法変化、及び発泡ゴムの時間の経過に伴う収縮等の寸法変化を防止することができる。

【0027】

本発明の複合体は、前記のとおり、特定の範囲の気泡径を有する発泡ゴムを用いることにより、軽量化を図りつつ表面荒れを防止でき、ソリッドゴム並みの外観及び特性を保持できること、また該発泡ゴムを剛体と複合することにより、製品の寸法変化を最小に抑制可能であること、すなわち軽量化とソリッドゴムとして期待されていた特性を両立し得ることに成功したものである。かかる特徴を有する本発明の複合体は、自動車のドア、トランク等のシール部材、建築材、その他工業用品等ゴムと金属などの剛体とを合わせ用いる分野に広く適用可能である。

【0028】

【実施例】

以下実施例にて本発明を更に詳細に説明するが本発明は、これらによって何らの限定を受けるものではない。

実施例 1

エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム（エスプレン512F 60重量部、エスプレン505 40重量部 住友化学工業社製）100重量部にカーボンブラック（シーストG116 東海カーボン社製）120重量部、炭酸カルシウム 30重量部、プロセスオイル（PS430 出光興産社製）75重

量部、酸化亜鉛 5重量部、ステアリン酸 2重量部を70℃に設定されたBR型バンバリーミキサーに投入し、5分間混練した。得られたゴムコンパウンドを10インチのオープンロールに巻き付け、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛 2.0重量部、テトラメチルチウラムジスルフィド 0.5重量部、ジエチルジチオカルバミン酸テルル 0.5重量部、メルカプトベンゾチアゾール 1.5重量部、消泡剤（ベスタPP 井上石灰社製）7重量部、硫黄 1.5重量部、及びアゾジカルボンアミド 1.0重量部を添加し、混合した。この発泡・加硫前のゴム配合物を図1に示すように、ゴム配合物中に、外形が厚さ0.5mm、幅15mm、長さ150mmの穴のあいた鉄板（SS41、ヤング率（E₀）が2×10⁵MPa）をインサートし、鉄板をインサートしたゴム配合物の外形が、厚さ2mm、幅20mm、長さ150mmとなるように、プレス成形し、その後185℃に設定された熱風加熱炉にて4分間加熱発泡・加硫した。得られた発泡ゴムの物理試験はJIS-K6250（1998）に準拠して行なった。また、鉄板をインサートしたゴム配合物の発泡・加硫後の長さ方向の寸法変化率も測定した。それらの結果を表1に示した。

【0029】

比較例1

比較例1として実施例1と同じ配合剤、同じ混合方法で発泡・加硫前のゴム配合物を作製し、該発泡・加硫前のゴム配合物をリボン状に切出し、中田造機製45mmΦバントタイプ押出し機に導入し、厚さ2mm、幅20mm、長さ150mmのプレート状に押出し、その後185℃に設定された熱風加熱炉にて4分間加熱発泡・加硫した。得られた発泡ゴムの物理試験はJIS-K6250（1998）に準拠して行なった。また、プレート状に押出されたゴム配合物の発泡・加硫後の長さ方向の寸法変化率も測定した。それらの結果を表1に示した。

【0030】

【表1】

	実施例1 発泡ゴムと剛体の複合体	比較例1 発泡ゴムのみ
発泡ゴムの		
平均気泡径 (1)	30 μm	30 μm
硬度 (2)	57	57
密度	1.0 kg/L	1.0 kg/L
引張破断強度	9.1 MPa	9.1 MPa
破断伸び	350%	350%
寸法変化率 (3)	+0.2%	+4.7%

(1) 平均気泡径は、電子顕微鏡にて55倍の拡大写真を撮影し、写真上に観察された気泡の直径と数を測定し、算術平均した。

(2) スプリング式硬さ試験デュロメータ・タイプA型 (JIS-K-6253-1997) 硬度計で測定された硬度

(3) 発泡・加硫前のゴム配合物に対する、発泡・加硫後の発泡ゴムの長さ方向(150mm方向)の寸法変化率を測定した。

【0031】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、極めて微細な気泡を有するため軽量化が可能であり、かつその表面平滑性及び物理物性に優れる発泡ゴムと剛体からなる複合体であって、発泡ゴムの特性を活かしつつ寸法安定性を維持した発泡ゴムと剛体からなる複合体を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

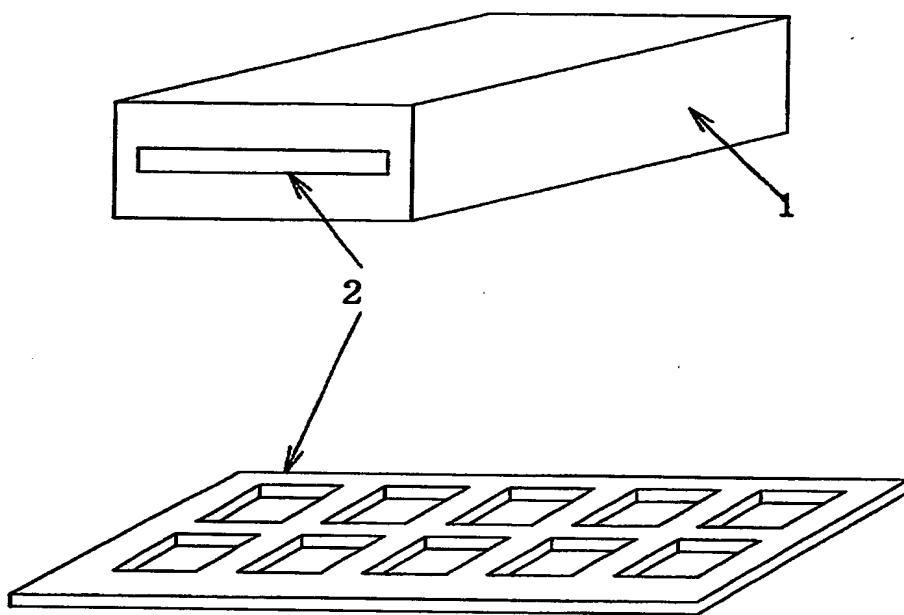
本発明の複合体の例の外観を示す図である。

【符号の説明】

- 1 発泡ゴム（ゴム配合物）
- 2 剛体

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 極めて微細な気泡を有するため軽量化が可能であり、かつその表面平滑性及び物理物性に優れる発泡ゴムと剛体からなる複合体であって、発泡ゴムの特性を活かしつつ寸法安定性を維持した発泡ゴムと剛体からなる複合体を提供する。

【解決手段】 平均気泡径が1～150μmであり、スプリング式硬さ試験デュロメータ・タイプA型（JIS-K-6253-1997）硬度計で測定される硬度が30～90であり、かつ密度が0.7～1.1kg/Lである発泡ゴムと23℃におけるヤング率（E₀）が10²～10⁶MPaである剛体からなる複合体。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社